

REMARKS/ARGUMENTS

The examiner has rejected claims 1-3, 6-16, 18-22 and 25-35 under the judicially created doctrine of obviousness-type double patenting as being unpatentable over claims 1-6 of Palumbo in view of JP 406267544. A terminal disclaimer is submitted herewith in response to this rejection.

The examiner has also rejected claims 4, 5 and 23-24 under the judicially created doctrine of obviousness-type double patenting as being unpatentable over claims 1-6 of Palumbo in view of JP 406267544 and further in view of Rao et al. The aforementioned terminal disclaimer is also effective in overcoming this obviousness-type double patenting rejection since both of the obviousness-type double patenting rejections are based upon the same Palumbo reference (i.e., U.S. Patent no. 6,342,110).

In view of the terminal disclaimer submitted herewith, the only issue which remains in the application is the rejection of the claims under 35 U.S.C. § 103. The examiner has rejected claims 1-16 and 18-35 as being unpatentable over Abdel-Reihim et al. or Yasuda (JP 406267544 in view of Tilman or Myers and the further teaching of the acknowledge prior art found on page 2, lines 1-21 of the specification). In view of the alternative language used in the above rejection, there are actually two rejections under 35 U.S.C. § 103 wherein the first rejection is based upon Abdel-Reihim et al. as the primary reference in combination with the above-noted other references as secondary references; and the second rejection is based upon Yashuda as the primary reference combined with the same other references as secondary references.

Before discussing these rejections, applicant first wishes to thank the examiner for the courtesy extended to the below signed attorney during the interview on August 27, 2003.

Turning now to the rejection based upon Yashuda as the primary reference, it was pointed out to the examiner during the interview that the heat treating step utilized by Yashuda is performed after the pasting step since the purpose of Yashuda's heat treating step is to produce a desired effect on the paste which is in contact with the grid during this heating procedure. Thus, the below signed attorney argued during the interview that modifying Yashuda by causing the heat treatment to occur before the paste has been applied, which is the gist of the examiner's argument, will destroy a critical feature of the primary reference. However, the examiner urged during the interview that Yashuda nonetheless does refer to the necessity of obtaining a recrystallized structure. Apparently the examiner is applying this reference for its teaching concerning a heat treating step for obtaining a recrystallized structure because the claims refer to recrystallization without necessarily requiring at least a 50% special grain boundary fraction. Accordingly, the claims have been amended so that they now more particularly require heat treating to produce a special grain boundary content of at least 50%. None of the cited references remotely disclose or suggest any sort of heat treatment which is carried out to produce a special grain boundary content of at least 50%. The special grain boundary content of at least 50% is found in original claim 2.

More importantly, the Myers reference (one of the secondary references) requires Sb and As in the alloy for their effect on hardening of the alloy. The examiner indicated during the interview that excluding Sb or As will be effective

to remove Myers as a reference. Accordingly, all of the independent claims have been amended so that the metal is either lead or lead alloyed with an element recited in the Markush group recited in each of the independent claims. The aforementioned Markush group corresponds to the Markush group of original claim 8 with the only exception being that Sb and As have been eliminated from this Markush group in order to exclude the presence of these elements from the lead alloy.

The other secondary reference (Tilman) also requires the presence of antimony in the alloy. Thus, Tilman is no longer relevant to the claimed invention in view of the above-discussed amendment to the independent claims.

All of the rejections under 35 U.S.C. § 103 rely upon the teachings of Tilman or Myers. Since neither of these references are relevant to the presently claimed invention, it is now clear that the rejection is no longer appropriate and must be withdrawn. The same reasoning applies to the rejection based upon Abdel-Reihim as the primary reference since this rejection, like the one based upon Yashuda as the primary reference, also requires Tilman or Myers.

It was emphasized during the interview that the heat treatment used in applicant's invention is a heat treating step which takes place after the expansion or deformation step. In other words the heat treatment used in applicant's process is a heat treatment which is apart from the expansion or deformation step. However, upon review of a translation of the Abdel-Reihim reference (a copy of the translation is attached hereto) it does not appear that this reference investigates any heat treatment apart from (e.g., after) the expansion or deformation step. Instead, Abdel-Reihim appears to correlate recrystallization

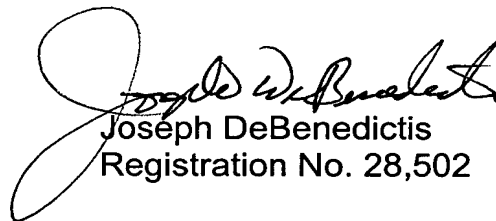
Serial No. 09/579,531

with increased levels of deformation, not a heat treatment which is separate and apart from deformation and which is therefore performed only after the deformation. Furthermore, it appears that the recrystallization referred to by Abdel-Reihim actually takes place below room temperature (see the third paragraph under the heading "Introduction"). In contrast, claims 10, 19 and 29 require substantially higher temperatures during the annealing step (100° - 300°C). Accordingly, applicant submits that the claims which include this higher temperature heating step are fully distinguishable over Abdel-Reihim.

In view of the above arguments, amendments to the claims and the terminal disclaimer submitted herewith, applicant respectfully requests reconsideration and allowance of all the claims which are currently pending in the application.

Respectfully submitted,
BACON & THOMAS, PLLC

Date: October 14, 2003



Joseph DeBenedictis
Registration No. 28,502

BACON & THOMAS
625 Slaters Lane, Fourth Floor
Alexandria, Virginia 22314
Phone: (703) 683-0500

S:\Producer\jdb\Ridout & Maybee\Tomantschger 579531\Amend 03.wpd



Abdel-Reihim, Metall, 38. Jahrgang, Heft 5, Mai 1984

(English title: Strengthening of Pb-Sb and Pb-Ca alloys through deformation)
Microstructure and Mechanical Properties of Pb-Alloys for Use in Expanded Grids after Deformation and Recrystallization.

(English Abstract: Strengthening of Pb-Sb and Pb-Ca alloys through deformation. Investigation of the effect of alloying content and addition, microstructure and deformation on strengthening of Pb-Sb and Sb-Ca alloys)

In light of requirements associated with manufacturing of expanded metal grids for batteries the deformation behavior of Pb-<1.5%Sb alloys with the addition of Te, As, Cu, Cu+As+Ag was investigated. In addition PbCa0.08 and PbCa0.08Sn1.0 alloys were investigated. One consideration was the influence of various grain structures achieved by varying the cooling conditions.

1. Introduction:

Lead-acid battery grids are typically manufactured using casting processes. These conventional processes do have some technical problems including the setting and maintenance of favorable kettle and mold temperatures and pressures that are important for the mold-filling behavior, hot-cracking and grid porosity. They do provide the battery producer with the advantage of providing great flexibility to manufacture a great variety of grid types as well as small series production capabilities. Even when considering the cost, the higher oxidation losses and the elaborate environmental requirements, grid-casting processes remain competitive with grid expansion processes.

The grid casting process was initially replaced by expansion processes in the USA, while in Europe casting processes still dominate. In Europe, too, the expansion process should be considered. The advantages of expansion processes [1, 2] include a reduction in the cost of energy by 60%, higher throughputs, a reduction in the material use by 15%, less stringent environmental protection measures – which is of particular importance at present – and substantially reduced labor cost.

The starting point is a cast slab that is rolled in one or several steps to a strip thickness of about 1.2mm. The strip is slit by a punch and subsequently expanded to the desired grid geometry. During this process the article experiences deformations of various degrees resulting in hardening effects that are negatively affected by the occurrence of softening and recrystallization processes as the recrystallization temperatures are below room temperature.

Investigations performed to date [2-7] deal with Pb-Sb alloys with Sb content of 2-20%. Alloys with low-Sb content (<1.5%) or Ca substituted for Sb, as they are currently used in low-maintenance batteries [8], have not been investigated so far. In addition to the electrical and chemical property requirements, there are minimum mechanical properties (HV>12) required in the production process. Heretofore, Sb contents >2.5% were required. A reduction of these minimum concentrations requires an enhancement of the mechanical properties to improve processibility. Additives were sought and found to

OCT 15 2003
TECHNOLOGIES

RECEIVED

harden the materials (Ag, As) for use in cast alloys. A further enhancement of the mechanical properties was achieved [8] using grain-refining additives. In this case Se, particularly selenides (Ag_2Se) have been used satisfactorily. The grain refining properties of PbSb alloys improved the hot cracking, the material flow as well as hardness of cast grids and their age-hardening properties. Substitution of Sb with Ca or Ca-Sn increased the hardness due to mixed grain precipitation and due to their tendency to precipitate. The properties of expanded grids are controlled by melt chemistry, the primary grain structure and the secondary structure influenced by the rolling deformation and the expansion process.

The present investigation deals with variation of the alloy composition and the cooling conditions as well as the degree of deformation.

2. Experimental:

Starting alloys, listed in table 1, include PbSb1.5 and PbCa0.13. The Ca content of 0.13% accounts for the Ca loss experienced during remelting and in the holding furnace. The cast alloys contained a maximum Ca content of 0.08%.

The melting temperature set at the furnace, containing the alloys in a steel crucible, was 500C. melt time was 20 minutes minimum and the melt mass was 0.35kg. The material was cast into uncooled steel molds with the dimensions 27x10x90mm.

To vary the cooling temperature part of the samples were cast into forms placed in the oven that was then turned off to obtain a slow cooling rate.

To determine the effect of alloying or impurities, additions of As, As+Cu, Bi, Ag, Cu (in the form of SbCu12), Te and Se as grain refiner was added according to table 2 to the starting alloy of PbSb1.5. In addition, the Sb content was varied and 0, 0.1, 0.3, 0.5 and 1.5% Sb containing alloys based on technical grade Pb (99.98%) were prepared.

In addition to PbCa0.08 a PbCa0.08Sn1 alloy was investigated. The cast alloys were rolled in seven steps using a four-step rolling mill system to a total deformation of 90%. After each rolling steps samples were taken for optical microscopy and hardness measurements. Hardness was determined using the Vickers scale with a load of 1kg and duration of 3 minutes. To exclude the influence of microstructure changes (age hardening or recrystallization) the measurements were always performed two days after rolling.

3. Results

3.1 Deformation hardening of PbSb alloys

- Influence of addition of As, Bi, Ag, Cu, Te.

Figure 1 shows the hardness as a function of the degree of deformation for the starting alloy, the starting alloy with 0.05% As, and the starting alloy with 0.05% As and 0.05% Cu. Irrespective of the additives the hardness increases up to 30% deformation and then drops back to the initial value at about $\eta=75\%$, remains stable after up to $\eta=90\%$. The

effect of increasing Bi content on the hardness is displayed in Figure 2. Increasing the Bi content changes the maximum hardness depending on content and deformation and at 0.05%Bi a hardness increase of 30% is observed. When increasing the Bi content to 0.3% a smaller hardness increase (about 10%) is observed and the maximum is clearly shifted to lower degrees of deformation.

Ag additions (Figure 3) result in a similar hardness behavior as a function of the deformation: however, merely 0.1%Ag addition results in an increase of the maximum hardness by 50% at $\eta=30\%$.

The effect of the Ag addition diminishes with increasing degrees of deformation and is no longer present at $\eta=50\%$. The microstructure for $\eta=30\%$ and 80% of an alloy containing 0.1%Ag is shown in Figure 4 a and b. The degree of recrystallization increases with increasing level of deformation, whereas the grain size decreases – as is well known.

Figure 5 shows the age hardening of an SbSb1.5 alloy with and without Cu additions. Up to a deformation level of 20% the amount of Cu has no effect on the hardness. Between 20 and 75% deformation the addition of Cu results in apparent reduction hardness. Above 75% deformation the hardness is reduced only marginally. The Cu content is of insignificant importance, although higher Cu additions (0.15%) reduce the hardness up to a deformation of 75%. Above 75% this influence is reversed.

Te additions (figure 6) hardly affect the hardening behavior and are comparable to As additions (Figure 1).

- Effect of Sb (0 to 1.5%)

Figure 7 illustrates the hardness behavior as a function of the Sb content. It is apparent that at As levels of <0.3% no hardening effect is observed. The hardness remains constant at about 4 HV. Higher Sb additions (0.4-1.5%) result in a drastic hardness increase to HV 8, followed by further hardening up to 30% deformation. Thereafter the hardness decreases continuously to a final value of HV 7. The maximum hardness is typically reached at $\eta=30\%$, the value is proportional to the Sb content.

3.2. Deformation hardening of PbCa alloys

- Effect of additives (1% Sn) and cooling rate

Figure 8 clearly indicates that the hardening behavior of PbCa0.13 alloys depends on the cooling rate (oven/air) during casting. Slowly cooled samples show no hardness increase as a function of the deformation. Starting and final hardness after 80% deformation remains the same at HV 7.

Rapid cooling (air) increases the initial hardness drastically to 11 HV. It can be further increased by the following deformation to 12 HV (between $\eta=15\%$ and 55%) and drops following deformation by 80% to HV 7 to the same value of the oven-cooled sample. A Sn addition of 1% as typical in battery grids does not significantly influence this behavior; however, between $\eta=15$ and 55% maximum hardness values of HV 16 are

observed; at degrees of deformation exceeding 80% the hardness remains independent of the Sn addition.

- Effect of the structure development on the deformation hardening of PbSb and PbCa alloys

To determine the influence of the structure on the deformation hardening of PbSb and PbCa alloys samples were solidified using different cooling rates. The resulting structure is indicated in Figure 9a and b. As expected, the grain size increases with reduced cooling rate. The addition of 0.01% Ag₂Se significantly effects the grains size (Figure 9c). Grain refinement results in rounded, rosettes-like fine dendrites – and an almost spherical structure.

The resulting deformation hardness behavior is displayed in figure 10. In contrast to the various initial hardness of PbCa alloys (compare with figure 8), the initial hardness of PbSb alloys remains the same; however, the refinement of Ag₂Se results in a significant hardness increase.

The hardness behavior remains the same regardless of the process, with the exception of oven-cooled PbCa alloys. The reason why oven-cooled PbSb alloys achieve a hardness maximum at 40% deformation, can be explained by the hindrance of the recrystallization due to Sb precipitation. In general it is observed that with decreasing initial grain sizes the maximum hardness is shifted to lower deformation values.

Independent of the alloy composition and the process all samples, after high degrees of deformation (>80%), show a similar hardness of 7 HV.

This can be explained by the similarities in the grain structures (Figure 11a and b).

4. Discussion

In this study the influence of various parameters (structure formation, alloy composition, additives) on the hardening behavior of Pb alloys was investigated.

The results show an initial drastic hardness increase of cast samples for Sb contents of 0.3% and 0.5%. The hardness increase is related to the structure formation. The structure obtained when solidifying low Sb level alloys is cellular with increased Sb levels at grain boundaries and becomes dendritic with increased Sb contents. In this case Sb is located in the solidified eutectic melt regions (Figure 9b). The transition in the structures is not observed at a fixed Sb content, as it is furthermore influenced by the cooling rate and therefore the solidification rate [9].

Cellular formed structures (in this case 0.3% Sb) have as cast hardnesses about 40% lower than dendritic solidified structures (in this case at or above 0.5% Sb).

Differences in the structure furthermore influence the subsequent deformation (figure 7). Recrystallization of cellular structures is observed after low degrees of deformation and consequently no hardening effect is observed. Hardness is largely independent of the

degree of deformation. Dendritic solidified structures experience a noticeable hardness increase with increasing Sb content (in this case $>0.5\% \text{Sb}$) and therefore increasing eutectic structure components in lower deformation ranges ($\eta < 50\%$). $1.5\% \text{Sb}$ has a hardness maximum of 50% and is observed at 30% deformation. This hardness values remain even after prolonged storage times. The cause is that the inhomogenously-deformed structure only partially recrystallizes during the deformation process (according to Figure 4a) and the resulting hardness is determined by the volume ratio between recrystallized (low hardness) and unrecrystallized (high hardness) structure. With increasing degree of deformation and therefore increased degree of recrystallization and increased dispersion of the Sb the hardness drops to a value similar to the one of the as cast materials, as the grain boundary effect diminishes, despite homogeneous distribution of the particles in the matrix - due to their size and distance - and no compensating dispersion-hardening effect is achieved.

The reasons for the different influence of As, Te and Cu/As (no effect) as well as Cu by itself, all of which are soluble in Pb and form mixed grains (reduction of hardness) is subject to additional investigations. Ag additions, which predominantly precipitate near grain boundaries, however, similar to Sb itself, result in an increase in hardness (Figure 3) with a maximum of almost 100%.

Oven cooled $\text{PbCa}_{0.13}$ alloys (figure 8) show typical as cast hardness in Pb alloys of HV 7. Ca is mainly present in Pb_3Ca precipitates. Therefore no age hardening is observed. With increasing cooling rate (air), over saturation and precipitation hardening occurs, increasing the as-cast hardness by 60%. Sn additions have no effect. Subsequent deformation enhances the hardening process and, in conjunction with recrystallization, result in a further hardness increase, which is retained up to about 60% deformation. Adding the common 1%Sn, as explained above, a hardness increase of 30% is observed due to the precipitation of $\text{Pb}_x\text{Sn}_y\text{-Ca} + \text{Sn}_3\text{Ca}$. Overaging and the resulting increased recrystallization reduces the hardness at degrees of deformation of over 60% and, at 80% deformation, achieves a hardness value equivalent to the oven-cooled alloy of HV 7. The results further indicate, in agreement with alloys of 2.1 to 15.6 Sb [3], that at degrees of deformation exceeding 80% of all alloys investigated the hardness remains similar for all samples (HV 7); except for Pb alloys with Sb contents below 0.5%, which match the hardness of unalloyed Pb (HV 4).

These results are important considerations for grids produced using expansion processes.

In summary it is emphasized that the grain size is more important for the hardness behavior than the size of cellular dendrites. Grain refined Pb-Sb alloys already soften after 20% deformation (Figure 10) due to recrystallization, in not grain-refined alloys and PbCa alloys it occurs after about 50%. In this case hardness and deformation properties have to be distinguished. The orientation of the dendritic grain is critical for the deformation - and not the size of the cells that it is formed from. Due to the local restrictions however, these cells control the measured hardness values.

Table 1: Composition of the starting alloys

Table 2: Additives added to the starting alloy (table 1)

Figure 1: Effect of As additions (also combined with Cu) to PbSb1.5 on the hardness and deformation

Figures 2: Effect of Bi additions to PbSb1.5 on the hardness and deformation

Figures 3: Effect of Ag additions to PbSb1.5 on the hardness and deformation

Figures 4. Structure development (V= 50:1)

- a) PbSb1.5Ag0.1 (30% deformation)
- b) PbSb1.5Ag0.1 (80% deformation)

Figure 5: Effect of Cu additions to PbSb1.5 on the hardness and deformation

Figures 6: Effect of Te additions to PbSb1.5 on the hardness and deformation

Figures 7: Effect of Sb content of PbSb alloys on the hardness and deformation

Figures 8: Effect of Sn content and the cooling rate on the hardness and deformation of PbCa0.13

Figures 9. Structure development (starting material) V= 50:1

- a) PbSb1.5 (air cooled)
- b) PbSb1.5 (oven cooled)
- c) PbSb1.5 (grain refined with Ag2Sc)

Figures 10: Effect of structure development on the hardness and deformation of PbSb1.5 and PbCa0.13

Figures 11. Structure development after 80% deformation (V= 100:1)

- a) PbCa0.13 (air cooled)
- b) PbSb1.5 (air cooled)

RECEIVED
OCT 15 2003
TECHNOLOGY CENTER 1700

führt eine Verminderung der Hochtemperaturoxidation bewirkt, darauf hin, daß in diesem Fall Oxidationsvorgänge entscheidend zum Versagen des Materials beitragen.

3.4 Zusammenfassende Wertung der Implantation

In den vielen Arbeiten der letzten Jahre, die sich mit Ionenimplantation oder Ionenstrahlmischen in Metallen befaßten, konnte gezeigt werden, daß hier eine potente Methode zur Verfügung steht, um grundlegende Arbeiten in ganz neue Bereiche der Materialzusammensetzung auszuweiten. Darüber hinaus wurden eine Reihe von Verfahren entwickelt, die für praktische industrielle Anwendungen geeignet sind, so daß Ionenstrahlmischen zur Verminderung von Verschleiß und Materialermüdung oder die Implantation von Legierungspartnern wie Chrom, Molybdän oder auch von unkonventionellen Ionen wie Barium und Seltene Erden zur Verbesserung der Korrosions-, Oxidations- und Rißkorrosionseigenschaften. Die geringe Dicke der Vergütungsschichten beschränkt die Anwendung auf Systeme mit niedrigen Korrosions- oder Verschleißraten oder solche, bei denen die Schutzschicht während der Materialabtragung nach innen wandert. Das Verfahren erfordert einen gewissen technischen Aufwand; man benötigt Kleinbeschleuniger und Vakuum-

kammern. Daß es dennoch in fertigungstechnischem Maßstab eingesetzt werden kann, bew. ist die Halbleiterfertigung, für die heute auf der ganzen Welt weit über tausend Implantationsanlagen in Betrieb sind, zu denen jährlich 100-200 neue hinzukommen.

Besonders weit entwickelt wurde die Ionenstrahlvergütung von Metallen als Routinemethode in Harwell/England. Dort werden in großem Umfang Auftragsbestellungen für die Industrie durchgeführt. Abb. 7 zeigt eine dafür verwendete große Vakuumkammer für komplizierte Teile wie Zahnräder, Spindeln usw. In USA wird derzeit eine erste Serie von Beschleunigern, die speziell für die Vergütung von Metallen entwickelt wurden, angeboten. In Harwell (England) wurde auch versucht eine realistische Kostenabschätzung für das Verfahren vorzunehmen. Für eine Hochstrommaschine der neuen Generation kommt man dabei auf Vergütungskosten von ca. 0,5 - 1 DM/cm² Werkstückfläche.

Schrifttum

1. Scheer, L., Vost, U., Wäjen, U., Koenig, W., Richter, F. W., Steiner, U.: Nucl. Instr. Meth. 142 (1977), S. 339.
2. Bibliographie and Index of Experimental Range and Stopping Power Data (Herausgeber J. F. Ziegler), Pergamon Press, New York, 1977.
3. Ferber, H.: Dissertation, Heidelberg, 1982.
4. Wolf, G. K., Ferber, H.: Unveröffentlichte Resultate.
5. Brongersma, H. H., Betrens, L. C. M., van der Lugt, G. C. J.: Material Characterization Using Ion

- Beams (Herausgeber J. P. Thomas und A. Cuchard), Plenum Press, New York, 1976, S. 67.
6. Kalbitzer, S.: Private Mitteilung.
7. Lanford, W. A.: IEEE Trans. on Nucl. Sci. 26 (1979), S. 1195.
8. Picraux, S. T.: Treatise on Materials Science and Technology 18 (1980), S. 135.
9. Wolf, G. K.: Werkstoffe und Korrosion 30 (1979), S. 853.
10. Frech, G., Wolf, G. K., Damjanich, H., Wexler, M., Kalbitzer, S.: Proceedings of the 8th Intern. Conf. on Beam Analysis, Phoenix, USA, Mai 1983.
11. Poate, J. M.: J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978), S. 1836.
12. Grant, W. A.: Nucl. Instr. Meth. 182/183 (1981), S. 609.
13. Cairns, J. A.: Conf. Application of Low Energy Accelerators, Denton, Texas, 1980.
14. Rabatta, P.; Deane, A. M.; Trench, A. J.; Cho, M.: Chem. Phys. Lett. 60 (1979), S. 348.
15. Wolf, G. K.: Nucl. Instr. Meth. 182/183 (1981), S. 875.
16. Wolf, G. K.: Chemie-Ingenieur-Technik 54 (1982), S. 23.
17. Kustan, H., Wolf, G. K.: Elektrochim. Acta 25 (1980), S. 1581.
18. Ashworth, V., Grant, W. A., Procter, R. P. M.: Corros. Sci. 16 (1976), S. 661.
19. Ashworth, V., Procter, R. P. M., Grant, W. A.: Treatise on Materials Science and Technology 18 (1980), S. 175.
20. Ferber, H., Wolf, G. K.: Ion Implantation into Metals, 2nd. Ashworth, Grant, Procter), Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 1.
21. Wolf, G. K.: NATO-ASI Surface Engineering, Los Arc. Juli 1983 (wird veröffentlicht).
22. Wolf, G. K., Dressler, J., Enslinger, W., Ferber, H., Meger, A., Munn, Ph.: Proceed. Electro. Soc., Washington, 9 - 14. Okt. 1983.
23. Ferber, H., Kasten, H., Wolf, G. K., Lorenz, W. J., Schwilke, H., Folger, H.: Corros. Sci. 20 (1980), S. 117.
24. Dearnaley, G.: Nucl. Instr. Meth. 182/183 (1981), S. 399.
25. Dearnaley, G., Goode, P. D.: Nucl. Instr. Meth. 189 (1981), S. 117.
26. Dearnaley, G.: Proc. Conf. on Tribology in Metalworking Applications, London, 1980.
27. Dearnaley, G.: NATO-ASI Surface Engineering, Los Arc. Juli 1983 (wird veröffentlicht).
28. Vandiman, R. G., Kent, R. A., Crooker, T. W.: NRL Progress Report, Mai 1979, S. 4 (zitiert in 25).
29. Syers, G., Dearnaley, G.: Zitiert in 25, S. 125.

Dr.-Ing. M. ABDEL-REIHIM, Dipl.-Ing. B. PREIBISCH und Prof. Dr.-Ing. W. REIF, Institut für Metallforschung - Metallkunde - der Technischen Universität Berlin

Gefügeausbildung und mechanische Eigenschaften von Bleilegierungen für Streckmetallgitter nach Verformung und Rekristallisation

Im Hinblick auf die bei der Herstellung von Streckmetallgittern für Batterien auftretenden Beanspruchungen wurde das Verformungsverhalten von Pb-Sb-Legierungen mit Sb-Gehalten < 1,5 m % in Abhängigkeit von den Zusätzen Te: As; Cu; und As und Ag untersucht. Weiterhin wurden PbCa_{0,08}- und PbCa_{0,08}Sn₁-Legierungen untersucht. Mit berücksichtigt wurde auch der Einfluß des - durch Variation der Abkühlungsbedingungen - unterschiedlichen Gefüges.

Strengthening of Pb-Sb and Pb-Ca alloys through deformation. Investigation of the effect of alloying content and addition, microstructure and deformation on strengthening of Pb-Sb and Pb-Ca alloys.

1 Einleitung

Gitter für Akkumulatoren werden nach wie vor vor allem durch Fall- und Druckguß hergestellt. Diese herkömmlichen Verfahren sind zwar mit technischen Problemen behaftet, wie Schwierigkeiten bei der Einstellung

und Einhaltung der jeweils günstigsten Kessel- und Formtemperaturen sowie Fülldrucke, die für das Formfüllvermögen, die Warmrißneigung und Verteilung der Porosität maßgeblich sind, doch ihr Vorzug besteht in der großen Flexibilität des Herstellers bei umfangreichem Typenprogramm und damit

kleinen Serien. Selbst unter Berücksichtigung der Kosten, der höheren Oxidationsverluste und der aufwendigen Maßnahmen im Umweltschutzbereich bleibt das Verfahren gegenüber der Gitterherstellung aus Streckmetall konkurrenzfähig.

So wurde das Gießverfahren zuerst in den USA durch das Streckmetall-Verfahren teilweise substituiert, während in Europa weiterhin das Gießverfahren dominiert. Doch sollte auch hier dem Streckmetall-Verfahren Aufmerksamkeit geschenkt werden. Seine Vorzüge [1, 2] bestehen in bis zu 60 % niedrigeren Energiekosten, höherem Ausbringen, einer bis zu 15 % geringeren Materialaufwendung, weniger aufwendigen Umweltschutzmaßnahmen und

Metallwissenschaft und Technik

– was gegenwärtig v n besonderer Aktualität ist – deutlich niedrigeren Personalkosten.

Ausgehend von einer im Strangguß erstellten Platine wird diese in ein oder mehreren Schritten auf eine Blechdicke von ca. 1,2 mm gewalzt. Das Band wird durch Stanzen geschlitzet und anschließend auf die gewünschte Gittergeometrie gestreckt. Dabei treten im Werkstoff Verformungen unterschiedlichster Größe auf, deren verfestigende Wirkung, bedingt durch die unter Raumtemperatur liegende Rekristallisationstemperatur, durch Entfestigungs- und Rekristallisationsvorgänge sogleich wieder negativ beeinflusst wird.

Die bisherigen Untersuchungen [2 bis 7] behandeln Blei-Antimon-Legierungen mit Antimongehalten von 2–20 m %. Legierungen mit geringen Antimongehalten (< 1,5 m %) oder Kalzium anstelle Antimon, wie sie heute in wartungsarmen Batterien eingesetzt [8] werden, wurden bislang nicht untersucht. Neben den elektrischen und chemischen Eigenschaften sind aber auch Mindestanforderungen an die mechanischen Eigenschaften (HV > 12) zur Gewährleistung des technologischen Herstellungsprozesses zu stellen. Hierfür waren bisher Antimonhalte > 2,5 m % erforderlich. Die Unterschreitung dieser Grenzwerte zur Verbesserung des Betriebsverhaltens erforderte neue Anstrengungen zur Erhöhung der mechanischen Kennwerte. So wurden aushärtende Zusätze (Arsen, Silber) gesucht, gefunden und bei Gußlegierungen eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften [8] war durch korneinende Zusätze zu erwarten. Hier haben sich Selen, besonders aber Selenide (Ag₂Se) bewährt. Die Kornfeinung der Blei-Antimon-Legierungen verbesserte deren Warmmaßelung und Fließvermögen sowie die Festigkeit der gegossenen Gitter und begünstigte die Aushärtung. Die Substitution des Antimons durch Kalzium bzw. Kalzium und Zinn erhöhte die Festigkeit durch Mischkristallhärtung und durch das Bestreben der Legierungen zur diskontinuierlichen Ausscheidung. Bei Streckgittern werden die Eigenschaften durch die Zusammensetzung der Schmelze, das Primärgefüge und das durch den Verformungs- und Streckvorgang bedingte Sekundärgefüge bestimmt. Diesem wurde in der vorliegenden Arbeit durch Variation der Legierungszusammensetzung und Erstarrungsbedingungen sowie des Verformungsgrades Rechnung getragen.

2 Versuchsdurchführung

Als Ausgangslegierungen, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 enthalten

sind, wurden PbSb1,5 und PbCa0,13 verwendet.

Der Kalziumgehalt von 0,13 m % berücksichtigt den Abbrand dieses Elementes während des Umschmelzens

Tab. 1: Zusammensetzung der Ausgangslegierungen

Element m%	Pb-Sb- Legierung	Pb-Ca- Legierung
Sb	1,5	< 0,001
Ca	—	0,13
As	0,11	0,001
Bi	0,02	< 0,01
Ag	0,005	< 0,001
Cu	0,003	0,001
Sn	< 0,001	—
S	< 0,0003	—
Fe	—	< 0,001
Zn	—	< 0,001

Tab. 2: Zusätze zur Ausgangslegierung (Tab. 1)

Zusätze	Zusatzmenge in m % (Einwaage)
Arsen	0,05
Arsen und Kupfer	0,05 (je)
Wismut	0,05 0,1 0,3
Silber	0,05 0,1 0,15
Kupfer	0,05 0,1 0,15
Tellur	0,05 0,1 0,15
Silberselenid (Ag ₂ Se)	0,01 zur Kornfeinung

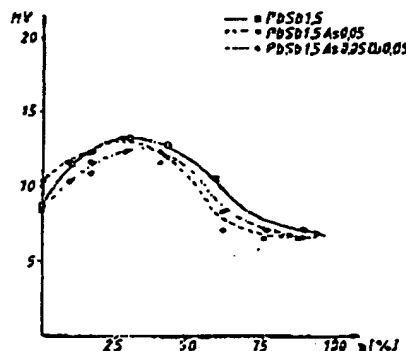


Abb. 1. Einfluß von As-Zusätzen (auch kombiniert mit Cu) bei PbSb1,5 auf das Härteverhalten bei Verformung.

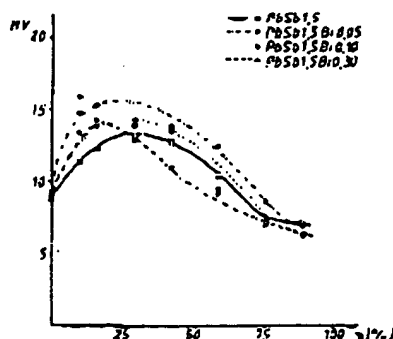


Abb. 2. Einfluß von Bi-Zusätzen bei PbSb1,5 auf das Härteverhalten bei Verformung.

bzw. Haltens im TI gel. In der erstellten Legierung konnte dann max. 0,08 m % Ca analysiert werden. Die Schmelztemperatur der in einem Eisentieg im Widerstandsofen hergestellten Proben betrug 500°C, die Haltezeit der Schmelze 20 Minuten und die Schmelzmenge 0,35 kp. Der Abguß erfolgte in ungekühlten Eisenformen mit einer Abmessung von 27 x 10 x 90 mm.

Zur Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit wurde ein Teil der Proben in im Ofen aufgestellte Formen abgegossen und durch Abschalten desselben langsam abgekühlt.

Zur Ermittlung des Einflusses der Legierungs- bzw. Verunreinigungselemente wurden der Ausgangslegierung PbSb1,5 Arsen, Arsen und Kupfer, Wismut, Silber, Kupfer (als SbCu12), Tellur und zur Kornfeinung Silberselenid entsprechend Tabelle 2 zugefügt. Außerdem wurde der Antimongehalt variiert und hierzu Legierungen mit 0,1; 0,3; 0,5 und 1,5 m % auf der Basis technischen Bleis (99,98) erschmolzen.

Neben PbCa0,08 wurde auch eine PbCa0,08Sn1-Legierung untersucht. Die erstellten Legierungen wurden in sieben Schritten auf einem Vierrollen-Walzwerk bis 90 % verformt. Nach jedem Umformschritt wurden Probenstücke für die lichtmikroskopische und Härteprüfung abgetrennt. Die Härtemessung erfolgte nach Vickers mit einer Prüflast von 1 kp während einer Belastungszeit von 3 Minuten. Um den Einfluß von Gefügeänderungen (Aushärtung oder Rekristallisation) auszuschließen, wurde die Prüfung jeweils zwei Tage nach der Verformung durchgeführt.

3 Ergebnisse

3.1 Verformungsverfestigung von technischen Blei-Antimon-Legierungen

– Einfluß der Zusätze Arsen, Wismut, Silber, Kupfer, Tellur

Abb. 1 zeigt den Härteverlauf in Abhängigkeit vom Verformungsgrad für die Ausgangslegierung und die Legierungen mit 0,05 m % Arsen bzw. 0,05 m % As + 0,05 m % Cu. Unabhängig von den Zusätzen steigt die Härte bis zu einem Verformungsgrad von 30 % um etwa 30 %, fällt dann bis $\eta = 75$ % unter den Ausgangswert ab, um bis $\eta = 90$ % konstant zu bleiben. Der Einfluß steigender Wismutgehalte auf die Härte nach der Verformung ist in Abb. 2 dokumentiert. Zunehmende Wismutgehalte verschieben das Härtemaximum nach Betrag und Verformungsgrad derart, daß mit 0,05 m % Bi eine Härteerhöhung von 30 % erreicht wird. Bei weiterer Erhöhung auf 0,3 m % Bi wird der Härteanstieg geringer (ca. 10 %), und das Ma-

Alum verschleibt sich deutlich zu niedrigeren Verformungsgraden.

Silberzusätze (Abb. 3) bewirken ein vergleichbares Härteverhalten in Abhängigkeit vom Verformungsgrad, wobei jedoch durch 0,1 m % Ag-Zusatz eine Steigerung der Maximalhärte um 50 % bei $\eta = 30\%$ erzielt wird.

Der Einfluß des Silbergehaltes wird aber mit zunehmendem Verformungsgrad geringer und entfällt über $\eta = 50\%$. Die Gefügeausbildung für $\eta = 30$ und 80 % bei der Legierung mit 0,1 m % Ag ist in Abb. 4a und b zu sehen. Der rekristallisierte Anteil des Gefüges nimmt mit dem Verformungsgrad zu, während die Korngröße – wie bekannt – abnimmt.

Abb. 5 zeigt das Verfestigungsverhalten einer PbSb1,5-Legierung mit und ohne Kupferzusätze. Bis zu einem Verformungsgrad von 20 % ist der Kupferzusatz ohne Einfluß auf die Härte der Legierung. Zwischen 20 und 75 % Verformung erniedrigt der Kupferzusatz die Härte deutlich. Oberhalb 75 % Verformung wird die Härte nur noch unwesentlich verringert. Die Kupfergehalte selbst sind dabei von untergeordneter Bedeutung, wenn gleich höhere Kupfergehalte (0,15 m %) die Härteerniedrigung bis zu einem Verformungsgrad von 75 % mindern. Oberhalb 75 % kehrt sich dieser Einfluß um.

Tellurzugaben (Abb. 6) beeinflussen das Verfestigungsverhalten kaum und sind vergleichbar mit Arsenzusätzen (Abb. 1).

– Einfluß des Antimongehaltes (0 bis 1,5 m %)

Abb. 7 dokumentiert das Verfestigungsverhalten bei Walzverformung in Abhängigkeit vom Antimongehalt. Hier zeigt sich, daß bei Antimongehalten $< 0,3$ m % während der Verformung keine Verfestigung auftritt. Die Härte bleibt etwa bei 4 HV konstant. Höhere Antimonzusätze (0,4–1,5 m %) bewirken eine sprunghafte Erhöhung der Ausgangshärte auf HV 8 mit nachfolgender Härtesteigerung bis zu einem Verformungsgrad von ca. 30 %. Danach fällt die Härte kontinuierlich auf den Endwert von HV 7. Die Maximalhärte wird allgemein bei $\eta = 30\%$ erreicht, ist jedoch proportional dem Antimongehalt.

3.2 Verformungsverfestigung von technischen BiZn-Kalzium-Legierungen

– Einfluß des Zusatzes (1 m % Zinn) und der Abkühlungsgeschwindigkeit

Aus Abb. 8 ist ersichtlich, daß das Verfestigungsverhalten der PbCa0,13-Legierungen von der Abkühlungsgeschwindigkeit (Ofen/Luft) während der Herstellung abhängig ist. Langsam er-

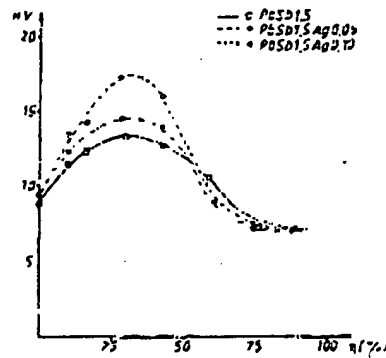


Abb. 3. Einfluß von Ag-Zusätzen bei PbSb1,5 auf das Härteverhalten bei Verformung.



a)



b)

Abb. 4. Gefügeausbildung ($V = 50 : 1$), a) PbSb1,5Ag0,1 (nach 30 % Verformung); b) PbSb1,5Ag0,1 (nach 80 % Verformung).

starrte und abgekühlte Proben zeigen keine Verfestigung während der Verformung. Ausgangs- und Endhärte nach 80 % Verformung sind mit 7 HV gleich.

Durch eine schnellere Abkühlung (Luft) wird die Ausgangshärte sprunghaft auf 11 HV erhöht. Sie kann durch nachfolgende Verformung auf 12 HV (zwischen $\eta = 15$ und 55 %) angehoben werden und sinkt bei weiterer Verformung bis 80 % auf 7 HV entsprechend der ofenabgekühlten Legierung. Ein bei Batterlegierungen üblicher Zinnzusatz von 1 m % ändert das Verhalten nicht grundsätzlich, doch werden zwischen $\eta = 15$ und 55 % Maximalhärten von 18 HV gemessen. Bei Verformungsgraden über 80 % wird die Härte durch Zinnzusatz nicht mehr beeinflusst.

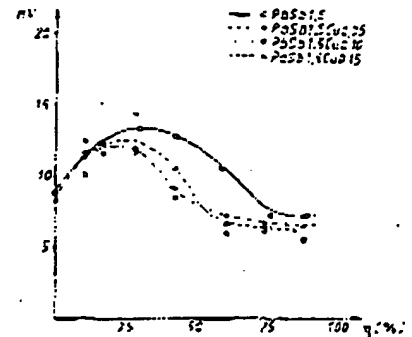


Abb. 5. Einfluß von Cu-Zusätzen bei PbSb1,5 auf das Härteverhalten bei Verformung.

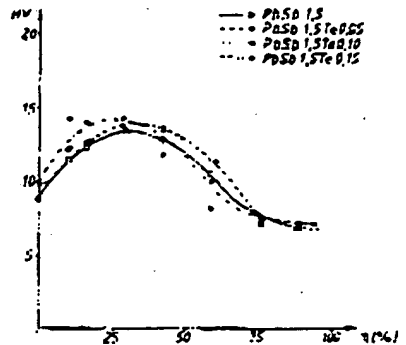


Abb. 6. Einfluß von Te-Zusätzen bei PbSb1,5 auf das Härteverhalten bei Verformung.

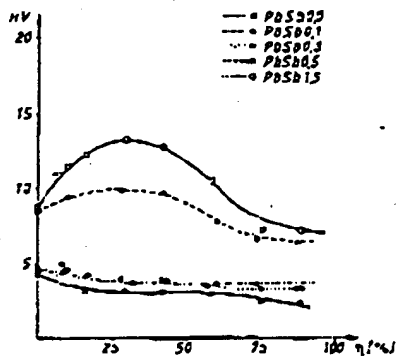


Abb. 7. Einfluß des Antimongehaltes von Pb-Sb-Legierungen auf das Härteverhalten bei Verformung.

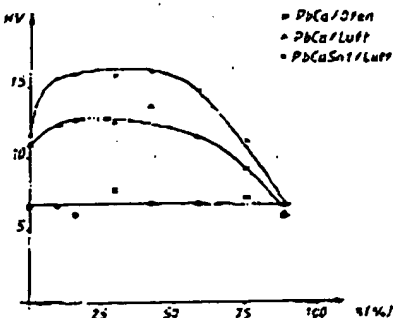


Abb. 8. Einfluß des Sn-Gehaltes bzw. der Abkühlungsgeschwindigkeit auf das Härteverhalten bei Verformung von PbCa0,13.

Metallwissenschaft und Technik

Einfluß der Gefügeausbildung auf die Verformungsverfestigung von Blei-Antimon- und Blei-Kalzium-Legierungen

Zur Untersuchung des Einflusses der Gefügeausbildung auf die Verformungsverfestigung der PbSb- und PbCa-Legierungen wurden Proben mit unterschiedlichen Abkühlungsgeschwindigkeiten (Ofen/Luft) zur Erstarrung gebracht. Das dabei eingestellte Gefüge zeigt die Abb. 9 a und b. Wie zu erwarten, nimmt die Korngröße mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit zu. Durch Zugabe von 0,01 m % Ag_2Se wird jedoch die Korngröße deutlich beeinflusst (Abb. 9 c). Die Kornfeinung führt zu rosettenförmig abgerundeten feinen Dendriten – eine fast schon globulitische Gefügeausbildung.

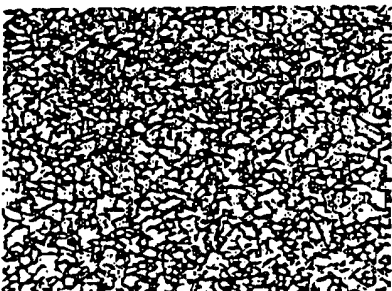
Die daraus resultierende Verformungsverfestigung zeigt Abb. 10. Im Gegensatz zu der unterschiedlichen Ausgangshärte der PbCa-Legierung (siehe auch Abb. 8), ist die Ausgangshärte der PbSb-Legierungen gleich; die Feinung mit Ag_2Se bewirkt jedoch



a)



b)



c)

Abb. 9. Gefügeausbildung (Ausgangszustand) $V = 50 : 1$. a) PbSb1,5 (Luftabkühlung); b) PbSb1,5 (Ofenabkühlung); c) PbSb1,5 (mit Ag_2Se korngefeint).

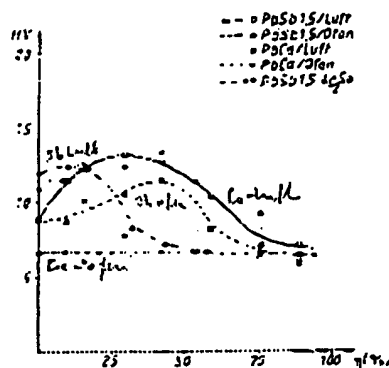
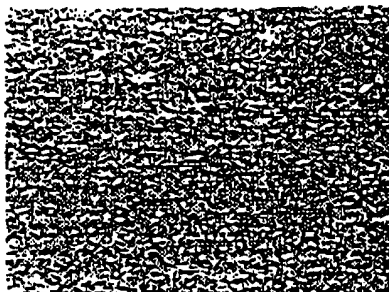
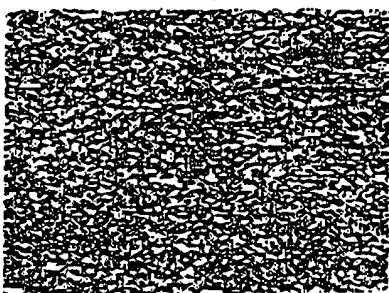


Abb. 10. Einfluß der Gefügeausbildung auf das Härteverhalten bei Verformung von PbSb1,5 bzw. PbCa0,13.



a)



b)

Abb. 11. Gefügeausbildung nach 80 % Verformung ($V = 100 : 1$). a) PbCa0,13 (Luftabkühlung); b) PbSb1,5 (Luftabkühlung).

eine deutliche Härtesteigerung. Das Verfestigungsverhalten ist bei allen Behandlungen, mit Ausnahme der ofenabgekühlten PbCa-Legierung, tendenziell gleich. Das die ofenabgekühlte PbSb-Legierung ein Härtemaximum bei etwa 40 % Verformung zeigt, muß mit der Behinderung der Rekristallisation durch die Antimonausscheidung in Zusammenhang gebracht werden. Allgemein kann festgestellt werden, daß sich das Härtemaximum der Verformungsverfestigung mit zunehmender Feinheit des Ausgangsgefüges zu einem niedrigeren Verformungsgrad verschiebt. Unabhängig von der Legierungszusammensetzung und Behandlungsart wiesen nach hoher Verformung (80 %) alle Proben ein etwa gleich hohes Härte von 7 HV auf. Dies ist auf die Vergleichbarkeit der Gefügeausbildung (Abb. 11 a und b) zurückzuführen.

4. Erörterung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß verschiedener Parameter (Gefügeausbildung, Legierungszusammensetzung, Zusätze) auf das Verfestigungsverhalten von Blei-Legierungen untersucht.

Die Ergebnisse zeigen zunächst einen sprunghaften Anstieg der Härte im Gußzustand bei Antimongehalten zwischen 0,3 und 0,5 m %. Dieser Härtesprung steht im Zusammenhang mit der Gefügeausbildung. Das bei kleinen Antimongehalten zellulär mit Antimonanreicherungen auf den Zellgrenzen erstarrte Gefüge wird bei höheren Antimongehalten dendritisch ausgebildet. Das Antimon befindet sich dann in den eutektisch erstarrten Restschmelzebereichen (Abb. 9 b). Der Übergang in der Gefügeausbildung kann nicht streng einem bestimmten Antimongehalt zugeordnet werden, da er von der Abkühlungs- und damit Erstarrungsgeschwindigkeit abhängt [9].

Bei zellulär ausgebildeten Gefügen (hier: bei 0,3 m % Sb) liegt die Gußhärte etwa 40 % unter der dendritisch erstarrter Gefüge (hier: ab 0,5 m % Sb).

Der unterschiedliche Gefügestand wirkt sich auch bei einer nachfolgenden Verformung aus (Abb. 7). So rekristallisieren die zellulären Gefüge schon bei geringen Verformungsgraden, und demzufolge tritt keine Verfestigung auf. Ihre Härte ist weitgehend unabhängig vom Verformungsgrad. Dendritisch erstarrte Gefüge neigen dagegen mit zunehmendem Antimongehalt (hier: $> 0,5$ m % Sb) und damit zunehmendem eutektischen Gefügeanteil zu deutlicher Verfestigung im unteren Verformungsbereich

($\eta < 50$ %). Bei 1,5 m % Sb tritt hier nach einer 30 %igen Verformung mit einer Härtesteigerung um 50 % ein Maximum auf. Diese Härte bleibt auch nach langer Lagerungszeit voll erhalten. Sie beruht darauf, daß das nicht gleichmäßig verformte Gefüge während der Verformung nur teilweise rekristallisiert (entsprechend Abb. 4 a) und die sich einstellende Härte aus dem Verhältnis der Volumenanteile von rekristallisiertem (niedrige Härte) und verformtem (höhere Härte) Gefüge resultiert. Mit zunehmendem Verformungs- und demzufolge Rekristallisations- und Verteilungsgrad des Antimons sinkt die Härte auf etwa die des Gußzustandes ab, da der Korngrenzeneffekt abnimmt, aber trotz gleichmäßiger Verteilung der Partikel in der Matrix – infolge ihrer Größe und ihres Abstandes – noch kein kompensierender Dispersionshärtungseffekt auftritt.

Die Aufklärung der Ursache des unterschiedlichen Einflusses von Arsen, Tellur und Kupfer/Arsen (ohne Einfluß) sowie Kupfer allein, die sich alle im Blei lösen und Mischkristalle bilden

(Härte-minderung). muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Das sich zum größten Teil auf den Korngrenzen ausscheidende Silber führt dagegen, aus den gleichen Gründen wie das Antimon selbst, zu einer Härtesteigerung (Abb. 3), die im Maximum fast 100 % beträgt.

Im Ofen abgekühlte PbCa 0,13-Legierungen (Abb. 8) zeigen die für legiertes Blei charakteristische Gußhärte von etwa HV 7. Kalzium ist dabei weitgehend als Pb_2Ca -Verbindung ausgeschieden. Demzufolge tritt keine Aushärtung auf. Die Legierung rekristallisiert schon bei geringen Verformungsgraden. Mit zunehmender Abkühlungsgeschwindigkeit (Luft) tritt als Folge einer teilweisen Übersättigung Aushärtung auf, die die Gußhärte um etwa 60 % erhöht. Ein Zinnsatz ist diesbezüglich ohne großen Einfluß. Durch nachfolgende Verformung wird der Aushärtungsprozeß begünstigt und bewirkt zusammen mit der Rekristallisationshemmung einen weiteren Anstieg der Härte, der bis etwa 60 % Verformung erhalten bleibt. Wird der in der Praxis übliche Zusatz von 1 m % Zinn legiert, so erfolgt aus den

vorgenannten Gründen, in diesem Fall durch Ausscheidung von $(Pb, Sn, Ca + Sn, Ca)$, ein Härteanstieg von 30 %. Mit der Überalterung und daraus folgend zunehmender Rekristallisation fällt die Härte bei einem Verformungsgrad über 50 % wieder ab und erreicht bei 80 % Verformung die Härtewerte der ofenabgekühlten Legierung mit HV 7. Die Ergebnisse zeigen darüber hinaus und in Übereinstimmung mit Befunden an Legierungen von 2,1 bis 16,6 m % Sb [3], daß bei Verformungsgraden größer als 80 % aller untersuchten Legierungen, unabhängig von Legierungsgehalt und Ausgangsgefüge, annähernd die gleichen Härtewerte (HV 7) aufweisen; ausgenommen sind Bleilegierungen mit Antimongehalten < 0,5 m %, die etwa die Härte des unlegierten Bleis (HV 4) haben.

Dieser Befund sollte für die Streckmetallherstellung von Bedeutung sein. Zusammenfassend sei herausgehoben, daß die Korngröße sich sehr viel stärker auf das Verfestigungsverhalten auswirkt als die Zellengröße der Dendriten. So entfestigen korngefeinte Blei-Antimon-Legierungen (Abb.

10) durch Rekristallisation schon nach 20 % Verformung, die nicht gefeinteten Legierungen und Blei-Kalzium-Legierungen jedoch erst nach etwa 50 % Verformung. Hier sind Härte- und Verformungsverhalten zu unterscheiden. Für die Verformung ist die Orientierung des dendritischen Korns maßgebend – nicht die Größe der Zellen, aus denen es gebildet wird. Diese bestimmen aber wegen der örtlichen Begrenzung des Verformungsvorganges beim Härteeindruck die gemessenen Werte.

Schrifttum

1. Nilmon, F., und Sandig, H.: Technische Akademie Esslingen, Lehrgang Nr. 4836/04.148, 1980.
2. Sattler, H.: Technische Akademie Esslingen, Lehrgang Nr. 5670/78.010, 1982.
3. Borchers, H., und Scharfberg, W.: METALL 20 (1986), Seite 805–820.
4. Homann, W., Schröder, A., und Hanemann, H.: Z. Metallkunde 23 (1937), Seite 39–48.
5. Berndt, D., und Nijhawan, S.: J. Power Sources 1 (1978/77), Seite 1–3.
6. Borchers, H., und Scharfberg, W.: METALL 21 (1967), Seite 811–821.
7. Borchers, H., Scharfberg, W., und Hankel, S.: Z. Metallkunde 66 (1975), Seite 111–113.
8. Abdal-Rahim, M., Faber, P., Heß, N., und Reif, W.: METALL 38 (1983), Seite 28–32.
9. Engler, S., und Leo, Z.: Gießereiforschung 30 (1978), Seite 107–120.

Prof. Dr. rer. nat. F. HAESSNER, Dipl.-Phys. W. WUNDERLICH, Dr.-Ing. P. WEHR, Institut für Werkstoffe, Technische Universität Braunschweig

Zum Einfluß thermomechanischer Behandlungen auf Härte und Gefüge von Pb-Ca-Bi-Legierungen

Blei-Kalzium-Werkstoffe gewinnen für die industrielle Anwendung immer mehr an Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die technisch wichtige PbCa0,08Bi0,05-Legierung näher untersucht, wobei insbesondere zu prüfen war, welche thermomechanische Behandlung zur Erzielung einer hohen Härte geeignet ist. Neben der Vickershärteprüfung und der lichtmikroskopischen Gefügeanalyse wurde auch die bisher für Blei selten benutzte Transmissions-Elektronen-Mikroskopie als wichtiges Meßverfahren in die Untersuchungen einbezogen. Durch Vergleich der verschiedenen Meßergebnisse und Zuordnung lassen sich aufschlußreiche Zusammenhänge erkennen: So hat beispielsweise die Glüh Temperatur nach dem Walzen einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Zahl, Form und Anordnung der Ausscheidungen und damit auf die Härte des Materials.

Es wird versucht, den Härtungsmechanismus anhand beobachteter Gefügeänderungen wie Kornvergrößerung, Korngrenzenwanderung und mikrostruktureller Ausscheidungsvorgänge zu erklären.

Lead-calcium-alloys are becoming more and more important for industrial applications. The scope of this research work on a PbCa0,08Bi0,05-alloy was to find out which kind of thermo-mechanical treatment was suited to achieve high hardness. In addition to the hardness-tests and to the investigations of the microstructure by light microscopy, transmission electron microscopy (TEM) was used extensively in order to reveal details of the precipitation hardening.

Significant elucidation of the interdependency of microstructure and mechanical properties was achieved by comparing the different measuring results. Thus, annealing of the lead alloy after rolling has a marked influence on shape and arrangement of the precipitated particles and subsequently on material hardness. The hardening of the material is explained by means of the observed microstructural changes such as grain growth, grain boundary migration and occurring precipitation processes.

1 Einleitung

Eine für viele Anwendungen des Werkstoffes Blei nachteilige Eigenschaft ist seine bei Raumtemperatur niedrig Festigkeit sowie seine Neigung zum Kriechen. Will man höhere Werkstofffestigkeiten erreichen, muß man das Blei mit anderen Metallen legieren, wobei der gewählte Legierungsbestandteil dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt sein muß. Neben der Mischkristallverfestigung durch Legierungselemente wie z.B. Zinn wird bei technischen Bleiwerkstoffen auch die Ausscheidungshärtung angewandt. Aushärtung bewirkende Legierungsmetalle sind in erster Linie Antimon, daneben das bislang in der Bleitechnologie weniger benutzte Kalzium. Für die Herstellung von Akkumulatorengittern für die Fahrzeugindustrie, dem Haupteinsatzgebiet des Bleies [1], werden vorwiegend antimonhaltige Bleilegierungen verwendet. Diese lassen sich in der Regel gut gießen. Da Antimon jedoch eine niedrigere Wasserstoffüberspannung